



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per ~~Invenzione Industriale~~

N.MI2000.A.000902

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

14 FEB. 2001

Roma

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

IL PRIMO DIRIGENTE

Ing. A. RONCACCI



A. RICHIEDENTE (i)

1) Denominazione **AUSIMONT S.p.A.**
Residenza **MILANO** codice **0000003297390159**
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

E. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

SAMA DANIELE cod. fiscale **0000010441370151**
denominazione studio di appartenenza **SAMA PATENTS**
via **G.B. NORGANI** n. **2** città **MILANO** cap **20129** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____
"FLUOROVINILETERI E POLIMERI DA ESSI OTTENIBILI."

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

E. INVENTORI DESIGNATI

SI ☐ NO ☒ SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____
cognome nome _____ cognome nome _____
1) _____ 3) _____
2) _____ 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOGLIMENTO RISERVE Data N° Protocollo
1) _____	_____	_____	____/____/____	_____	____/____/____ ____/____/____
2) _____	_____	_____	____/____/____	_____	____/____/____ ____/____/____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. e 2
Doc. 1) ☐ PROV n. pag. **56** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) ☒ PROV n. tav. _____ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) **MI 97A 001767**
Doc. 3) ☐ RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4) ☒ XS designazione inventore
Doc. 5) ☐ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) ☐ RIS autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) ☐ _____
NOVECENTOQUINDICIMILA

8) attestati di versamento, totale lire **21.042.000** p. AUSIMONT S.p.A. obbligatorio

COMPILATO IL **21/04/2000** FIRMA DEL RICHIEDENTE (SAMA DANIELE) **SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)**

CONTINUA SI/NO **SI** DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI **MILANO** codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA **MI2000A 000902** Reg. A.

L'anno millenovecento **DUEMILA** il giorno **VENTUNO** del mese di **APRILE**

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. **00** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE **L'UFFICIALE ROGANTE**

C. TITOLO

"FLUOROVINILETERI E POLIMERI DA ESSI OTTENIBILI"

L. RIASSUNTO

Fluorovinileteri di formula $CFX=CXOCF_2OR$, dove R è un gruppo (per)fluoroalchilico C_2-C_6 lineare, ramificato o C_5-C_6 ciclico, oppure un gruppo (per)fluoroossialchilico, contenente da uno a tre atomi di ossigeno, C_2-C_6 lineare, ramificato; quando R è fluoroalchilico o fluoroossialchilico come sopra definito può contenere da 1 a 2 atomi, uguali o diversi, scelti tra i seguenti: H, Cl, Br, I; X = F, H; e omopolimeri o polimeri ottenibili polimerizzando detti fluorovinileteri con almeno un altro monomero polimerizzabile.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in

Piazzetta Maurilio Bossi, 3.



* * * * *

La presente invenzione riguarda fluorovinileteri, il processo per la loro preparazione e i polimeri da essi ottenibili.

E' ben noto che i perfluoroalchilvinileteri sono generalmente impiegati come monomeri per la copolimerizzazione di olefine, in particolare tetrafluoroetilene, fluoruro di vinilidene, clorotrifluoroetilene (CTFE), esafluoropropene. L'introduzione di basse quantità di perfluoroalchilvinileteri nei polimeri plastomerici comporta una superiore processabilità dei polimeri e migliori proprietà meccaniche a caldo. L'introduzione di elevate quantità di perfluorovinileteri nei fluoropolimeri reticolabili comporta caratteristiche di elasticità a bassa temperatura delle gomme fluorurate.

Era sentita l'esigenza, nel campo dei materiali polimerici fluorurati di produrre sia plastomeri con buone proprietà alle alte temperature, sia elastomeri con migliorate proprietà alle basse temperature utilizzando un unico fluoroviniletere.

Tali proprietà a basse temperature si possono esprimere in generale attraverso la temperatura di transizione vetrosa vetrosa Tg.

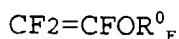
Inoltre era sentita la necessità di avere a disposizione

(co)polimeri amorfi o cristallini con basso contenuto di terminali COF. Un minore contenuto di terminali COF porta ad ottenere dei polimeri con maggiore stabilità termica. Una minore Tg permette di avere polimeri che possono essere utilizzati a temperature più basse e quindi avere a disposizione elastomeri con un più ampio intervallo di utilizzo. Per ottenere la combinazione delle proprietà sopra indicate i fluorovinileteri devono avere elevata capacità unitaria di modificare le caratteristiche base del backbone, nonché elevata reattività, per poter essere impiegati come comonomeri sia nei fluoropolimeri plastomerici che nei fluoropolimeri elastomerici. Era desiderabile avere a disposizione vinileteri ottenibili con processi semplici con un numero limitato di passaggi. Preferibilmente sarebbe auspicabile avere a disposizione un processo in continuo per preparare detti vinileteri.

Per risolvere il problema tecnico sopra indicato sono stati proposti nell'arte nota fluorovinileteri con diverse caratteristiche strutturali. Tuttavia dall'arte nota, qui di seguito descritta, si evidenziano numerosi problemi irrisolti nella sintesi dei perfluorovinileteri e nella preparazione dei relativi polimeri aventi la combinazione di proprietà sopra indicate.

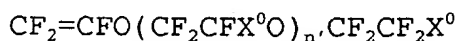
Il brevetto USP 3.132.123 descrive la preparazione di perfluoroalchilvinileteri, dei relativi omopolimeri e copolimeri con TFE. Gli omopolimeri vengono ottenuti in condizioni

sperimentali estreme, utilizzando pressioni di polimerizzazione da 4000 a 18000 atm. L'omopolimero del perfluorometilviniletere (PMVE) é un elastomero: non viene riportata la Tg. La formula generale dei vinileteri descritti è la seguente :



dove R_F^0 é un radicale perfluoroalchilico preferibilmente da 1 a 5 atomi di carbonio. Un processo per la preparazione di questi vinileteri é descritto nel brevetto USP 3.291.843 in cui l'acilfluoruro di partenza viene salificato e pirolizzato con carbonati anche in presenza di solventi. Con questo processo si ottengono sottoprodotti idrogenati indesiderati.

Il brevetto USP 3.450.684 riguarda vinileteri di formula:



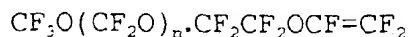
dove $\text{X}^0 = \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{H}$ ed n' può variare da 1 a 20.

Sono riportati anche gli omopolimeri ottenuti per polimerizzazione UV. I copolimeri esemplificati non sono caratterizzati con le loro proprietà alle basse temperature.

Il brevetto USP 3.635.926 riguarda la copolimerizzazione in emulsione dei perfluorovinileteri con TFE, evidenziando che la presenza di terminali acilfluoruro -COF rendono instabili i polimeri. Lo stesso fenomeno era già riportato in USP 3.085.083 nei sistemi di polimerizzazione dei perfluorovinileteri in solvente.

Il brevetto USP 3.817.960 riguarda la preparazione e la

polimerizzazione di perfluorovinileteri di formula



dove n" può variare da 1 a 5. La sintesi del composto é complicata, richiede tre passaggi. La preparazione del prodotto di partenza $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ si effettua mediante l'ossidazione a bassa temperatura in presenza di radiazioni U.V.;

inoltre é necessaria la condensazione con HFPO (esafluoropropenossido) e la successiva pirolisi alcalina. Non vengono riportati dati sulle proprietà indicate sopra. A questo riguardo si veda la domanda di brevetto USP 5.910.552.

Il brevetto USP 3.896.179 riguarda la separazione di isomeri "primari" di perfluorovinileteri, ad esempio di $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dai rispettivi isomeri "secondari" $\text{CF}_3(\text{CF}_3)\text{CFOCF}=\text{CF}_2$ meno stabili. Questi ultimi sono prodotti indesiderati sia per quanto riguarda la preparazione dei polimeri che per le scadenti proprietà dei polimeri ottenuti.

Il brevetto USP 4.340.750 riguarda la preparazione dei perfluorovinileteri di formula

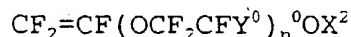


dove R^0_f è un perfluoroalchile $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ opzionalmente contenente ossigeno, $\text{X}^1=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{COOR}^0, \text{CONR}^0\text{R}'$ dove R^0 é un gruppo alchilico $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ e R' rappresenta H o un gruppo alchilico $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. Nella preparazione di questi composti viene impiegato un acilfluoruro assieme a iodio e tetrafluoroetilene, evitando lo



stadio finale di pirolisi dell'acilfluoruro che origina dall'eossido del perfluoro-propene mediante una reazione di deiodofluorurazione, che avviene con basse rese.

Il brevetto USP 4.487.903 si riferisce alla preparazione di copolimeri fluoroelastomerici utilizzando perfluoro vinileteri di formula:

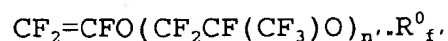


dove n^0 varia da 1 a 4; $\text{Y}^0=\text{F}$, Cl , CF_3 , H ; X^2 può essere $\text{C}_1\text{-C}_3$ perfluoroalchile, $\text{C}_1\text{-C}_3$ ω -idroperfluoroalchile, $\text{C}_1\text{-C}_3$ ω -cloroperfluoroalchile. Il polimero ha un contenuto di unità fluoroviniletere che varia da 15 a 50 % in moli. Questi vinileteri danno copolimeri che alle basse temperature hanno caratteristiche superiori a quelle dei perfluorovinileteri tipo PVE (perfluoropropilviniletere) e MVE citati sopra. Nel brevetto si insegna che per avere buone caratteristiche a bassa temperatura è richiesta la presenza di almeno due legami eterici nella catena laterale adiacente al doppio legame. Inoltre dal brevetto si desume che per valori di n^0 maggiori di 4 risulta difficile purificare i monomeri e l'effetto sull'abbassamento della T_g dei polimeri è minore. In aggiunta la reattività dei vinileteri descritti è molto bassa ed è difficile ottenere polimeri ad alto peso molecolare in grado di fornire buone

proprietà elastomeriche. Viene esemplificato un copolimero TFE/perfluoroviniletere ($n^0=2$) 73/27 % moli con T_g di -32°C . Tuttavia il polimero viene ottenuto con tempi di reazione mol-

to elevati (96 ore di polimerizzazione).

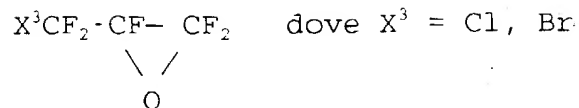
Il brevetto EP 130.052 descrive la polimerizzazione dei perfluorovinilpolieteri (PVPE) che conduce a perfluoropolimeri amorfi con T_g che varia da -15 a -100°C . I polimeri descritti hanno valori di T_g che arrivano fino a -76°C ; l'ulteriore decremento di T_g è ottenuto utilizzando dei perfluoropolieteri come plastificanti. Nel brevetto vengono descritti copolimeri e terpolimeri del TFE e MVE con vinileteri (PVPE) di formula



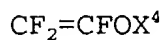
in cui n' varia da 3 a 30 e R_f^0 è un perfluoroalchile. Per difficoltà di purificazione, i vinileteri utilizzati sono delle miscele di vinileteri con diversi valori di n' . Secondo questo brevetto l'effetto più marcato sulla diminuzione della T_g si evidenzia quando n' è uguale o maggiore di 3, preferenzialmente maggiore di 4. Secondo gli esempi di polimerizzazione descritti in questo brevetto la massa finale del polimero, oltre al trattamento a caldo e sotto vuoto, deve essere poi lavata con freon® TF per rimuovere tutto il monomero (PVPE) non reagito. Dagli esempi si ricava che la reattività di tutti i monomeri (PVPE) descritti è scarsa.

Il brevetto USP 4.515.989 si riferisce alla preparazione di nuovi intermedi per la sintesi di fluorovinileteri. Secondo il brevetto la sintesi dei vinileteri viene migliorata utilizzando un intermedio che è in grado di decarbossilare più facilmente. Per la sua preparazione si impiegano fluoroepos-

sidi di formula:



Il brevetto USP 4.619.983 descrive la copolimerizzazione del VDF con vinileteri di formula:



dove X^4 è un radicale ossiperfluoroalchilico $\text{C}_3\text{-C}_9$, contenente da 1 a 3 atomi di ossigeno. I polimeri ottenuti non sono perfluorurati e presentano una sufficiente stabilità agli alcoli.

Il brevetto USP 4.766.190 riguarda la polimerizzazione dei perfluorovinilpolieteri (PVPE) simili a quelli di USP 4.487.903 con TFE e basse percentuali di perfluoropropene, allo scopo di incrementare le proprietà meccaniche dei polimeri ottenuti.

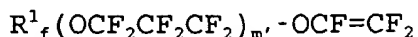
Il brevetto EP 338.755 riguarda la preparazione dei copolimeri perfluorurati utilizzando la fluorurazione diretta di copolimeri parzialmente fluorurati. Si utilizzano monomeri parzialmente fluorurati più reattivi, sottoponendo poi i polimeri ottenuti a fluorurazione con fluoro elementare. Lo step di fluorurazione richiede un'unità supplementare nel processo, inoltre in questo step si utilizza fluoro elementare che è un gas altamente ossidante, con le conseguenti precauzioni connesse al suo uso. Inoltre nel brevetto si afferma che per non pregiudicare la reazione di fluorurazione e le caratteristiche del polimero che si ottiene, usando il processo dell'invenzio-

ne la percentuale del comonomero nel polimero non può superare il 50% in moli.

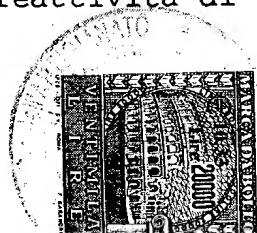
Il brevetto USP 5.268.405 insegna la preparazione di gomme perfluorurate a bassa Tg, mediante l'impiego di perfluoropolietteri ad alta viscosità come plastificanti di gomme perfluorurate (copolimeri TFE/MVE). Tuttavia durante l'uso si hanno essudazioni dei perfluoropolietteri. Questo é vero soprattutto per il PFPE a basso peso molecolare (bassa viscosità): nel brevetto pertanto si indica l'uso di PFPE ad alta viscosità, e si devono perciò preventivamente allontanare da questi ultimi i PFPE a bassa viscosità.

Il brevetto USP 5.350.497 si riferisce alla preparazione di perfluoroalchilvinileteri attraverso la fluorurazione con fluoro elementare di idrofluorocloroeteri e successiva decolorazione.

Il brevetto USP 5.401.818 riguarda la preparazione dei perfluorivinileteri di formula :



(dove R^1_f è un radicale perfluoroalchile C_1-C_3 e m' è un intero che varia da 1 a 4) e dei rispettivi copolimeri con migliorate proprietà a bassa temperatura. La preparazione di questi perfluorovinileteri avviene attraverso 7 passaggi, dei quali alcuni hanno rese molto basse, e che comprendono anche una perfluorurazione con F_2 elementare. La reattività di questi perfluorovinileteri è comunque bassa.



Come viene mostrato dall'arte nota sopra riportata, la sintesi dei perfluorovinileteri generalmente comporta un processo a più stadi con basse rese (USP 3.132.123, USP 3.450.684), con ulteriori purificazioni per allontanare gli isomeri indesiderati (USP 3.896.179) e la necessità di controllare i sottoprodotti idrogenati indesiderati (USP 3.291.843). In alternativa, nella sintesi si impiegano sostanze che fungono da intermedi, che sono appositamente preparate, e che consentono di eliminare questi svantaggi (USP 4.340.750, USP 4.515.989).

Inoltre in alcuni casi la preparazione dei vinileteri prevede la fluorurazione con fluoro elementare di intermedi parzialmente fluorurati (USP 5.350.497); oppure, per evitare problemi di sintesi e di bassa reattività dei perfluorovinileteri viene proposta la perfluorurazione di polimeri parzialmente fluorurati (EP 338.755).

Altri problemi evidenziati nell'arte nota riguardano la bassa reattività dei perfluorovinileteri, che rende necessario il recupero dai grezzi di reazione dei monomeri non reagiti (Brevetto Inglese UK 1.514.700), e i problemi di stabilità per i polimeri aventi gruppi terminali $-C(O)F$ (USP 3.635.926). Questi ultimi possono essere ulteriormente trasformati con opportuni reagenti per aumentare la stabilità del polimero fluorurato (EP 178.935).

I perfluoroossialchilvinileteri sono utilizzati per im-

partire alle gomme fluorurate buone proprietà alle basse temperature, e in particolare per abbassare la temperatura di transizione vetrosa dei copolimeri.

Aumentando le unità perfluoroossialchiliche che compongono il sostituyente perfluoroossialchilico laterale diminuisce la T_g dei relativi copolimeri amorfi ottenibili, ma allo stesso tempo diminuisce drasticamente la reattività dei vinil-eteri, rendendo più marcati i problemi evidenziati in precedenza per il recupero del monomero non reagito dai grezzi di polimerizzazione o dal polimero medesimo (USP 4.487.903 - EP 130.052). In alcuni casi, dove il monomero non può essere eliminato completamente per semplice strippaggio sotto vuoto, devono essere poi effettuati più lavaggi con solventi fluorurati per eliminare completamente il viniletere non reagito dalla massa polimerica.

Il perfluorometilviniletere (MVE) viene utilizzato come comonomero nei fluoropolimeri plastomerici e, a maggiori concentrazioni, anche nei fluoropolimeri elastomerici. In particolare nei brevetti EP 633.257 e EP 633.274 MVE è polimerizzato con TFE in presenza di piccole quantità di PVE o diossoli per ottenere polimeri con migliorata flex life.

I copolimeri amorfi del TFE con il perfluorometilviniletere hanno T_g attorno a 0°C o di poco inferiori (Maskornik, M. et al. "ECD-006 Fluoroelastomer - A high performance engineering material". Soc. Plast Eng. Tech. Pao. (1974), 20,

Il valore estrapolato della T_g dell'omopolimero del MVE è di circa -5°C (J. Macromol. Sci.-Phys., B1(4), 815-830, Dec. 1967).

Nei brevetti USP 5.296.617 e 5.235.074 viene descritta la reattività dell'ipofluorito $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ nei confronti dei prodotti insaturi, che porta contemporaneamente alla formazione del derivato diossolanico e al prodotto di fluorurazione dell'olefina stessa. Nel brevetto EP 683.181 si descrive la reattività di $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ nei confronti delle olefine che porta alla formazione di prodotti di reazione lineari tra una molecola di ipofluorito e due molecole della medesima olefina, per la preparazione di dieni simmetrici.

La Richiedente ha sorprendentemente e inaspettatamente trovato che è possibile risolvere il problema tecnico sopra indicato come qui di seguito descritto utilizzando particolari fluorovinileteri, che sono inoltre facilmente sintetizzabili e ottenibili con un processo in continuo.

Costituisce un oggetto della presente invenzione fluorovinileteri di formula generale:

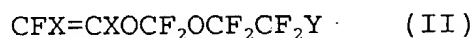


dove R è un gruppo (per)fluoroalchilico $\text{C}_2\text{-C}_6$ lineare, ramificato o $\text{C}_5\text{-C}_6$ ciclico, oppure un gruppo (per)fluoro ossialchilico, contenente da uno a tre atomi di ossigeno, $\text{C}_2\text{-C}_6$ lineare, ramificato; quando R è fluoroalchilico o fluoroossi-

alchilico come sopra definito può contenere da 1 a 2 atomi, uguali o diversi, scelti tra i seguenti: H, Cl, Br, I;

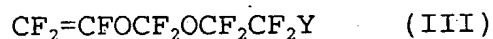
X = F, H.

Dei composti di formula (I) sono preferiti i fluorovinil-eteri di formula generale:

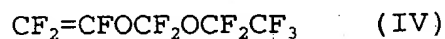


dove Y = F, OCF₃; X come sopra definito.

Ulteriormente preferiti sono i perfluorovinileteri di formula:



dove Y è come sopra definito. Ad esempio si può citare il perfluoroviniletere di formula:

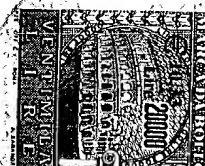


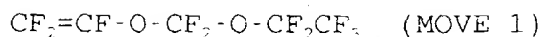
Sorprendentemente, i vinileteri secondo l'invenzione presentano i vantaggi di seguito riportati rispetto ai vinileteri noti.

I vantaggi ottenibili si possono attribuire all'unità -OCF₂O- direttamente legata all'insaturazione etilenica.

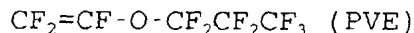
L'abbassamento della Tg che si ottiene con i vinileteri dell'invenzione é collegata alla presenza dell'unità (-OCF₂O-) direttamente legata all'insaturazione. L'abbassamento di Tg é sorprendentemente così marcato da potersi definire un effetto primario.

Infatti se si utilizza il viniletere dell'invenzione con due atomi di ossigeno :

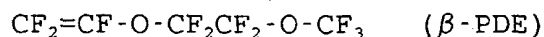




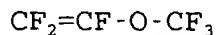
l'abbassamento di Tg è nettamente superiore rispetto al PVE



e rispetto al viniletere avente la stessa formula bruta, ma con il secondo ossigeno in posizione diversa e senza presentare l'unità caratteristica (-OCF₂O-)



E' sorprendente notare che rispetto al MVE



il viniletere β -PDE non dà nessun vantaggio in termini di Tg.

Invece l'effetto primario dell'unità (-OCF₂O-) risulta molto netto con i vinileteri dell'invenzione (MOVE).

E' stato inoltre sorprendentemente trovato che l'unità (-OCF₂O-) legata all'insaturazione etilenica dei vinileteri dell'invenzione incrementa la reattività del viniletere diminuendo drasticamente i riarrangiamenti a COF che creano instabilità.

I vantaggi dei polimeri dell'invenzione si possono così riassumere:

- La reattività dei nuovi monomeri permette di preparare copolimeri ad alto PM (peso molecolare) con un contenuto di gruppi carbossilici, o derivati come -C(O)F, -COO-, molto basso. Il contenuto di gruppi carbossilici nel copolimero con TFE é risultato di circa 10 volte inferiore rispetto a quello di un copolimero preparato in con-

dizioni identiche ma utilizzando perfluoropropilviniletere (PVE) al posto dei fluorovinileteri (si vedano gli esempi). Come detto, la presenza di un minor contenuto di gruppi carbossilici, o dei derivati corrispondenti (ammi-di, esteri, ecc.), consente di ottenere polimeri più stabili.

La reattività dei monomeri oggetto di questa invenzione è sorprendentemente elevata (vedere gli esempi di omopolimerizzazione).

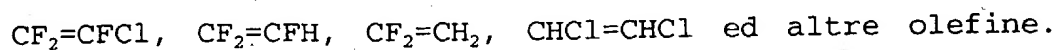
I fluorovinileteri oggetto di questa invenzione possono essere impiegati come comonomeri sia nei (per)fluoropolimeri plastomerici (contenenti domini cristallini) sia nei (per)fluoropolimeri elastomerici. Per ottenere i polimeri plastomerici la quantità di viniletere dell'invenzione deve essere tale da portare alla formazione di domini cristallini, in genere $< 10\%$ in moli. Per ottenere i polimeri amorfi la quantità di viniletere dell'invenzione deve essere tale da portare alla scomparsa dei domini cristallini. L'esperto del ramo può verificare facilmente la quantità dei vinileteri dell'invenzione che è richiesta per ottenere questi risultati.

In genere la quantità di viniletere per ottenere polimeri amorfi è maggiore del 10% in moli, preferibilmente compresa tra circa il 15 ed il 20% in moli, o superiore. Nel caso dei copolimeri ad alto contenuto di monomero

viniletere le caratteristiche a bassa temperatura (T_g) dei polimeri oggetto di questa invenzione risultano nettamente migliori sia rispetto ai copolimeri a identico contenuto di MVE (si vedano gli esempi) sia anche, sorprendentemente, rispetto ai copolimeri dove il perfluoroviniletere, a parità di atomi di ossigeno, non presenta il raggruppamento $-OCF_2O-$ direttamente legato all'insaturazione, come nel caso del $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$ (β -PDE) (si vedano gli esempi).

- Il loro utilizzo nelle reazioni di polimerizzazione con fluoroolefine permette di ridurre sostanzialmente e contemporaneamente due importanti inconvenienti dell'arte nota: il recupero del viniletere non reagito e l'instabilità dei polimeri dovuta alla presenza di gruppi terminali carbossilici.

- Un ulteriore vantaggio dei fluorovinileteri dell'invenzione, come di seguito illustrato, è costituito dal fatto che la loro preparazione viene realizzata in impianto continuo attraverso un numero limitato di passaggi. Inoltre le materie prime che vengono utilizzate sono a basso costo. Si possono citare ad esempio le seguenti :



L'uso di questi reagenti è specificato nel processo di sintesi dei vinileteri dell'invenzione.

I polimeri, omopolimeri, copolimeri sono ottenibili polimerizzando i fluorovinileteri di formula generale (I)-(IV) con almeno un altro monomero.

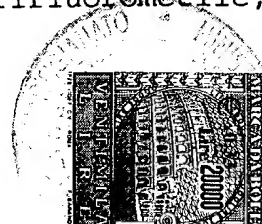
Per copolimero si intende un polimero contenente il viniletere dell'invenzione e uno o più comonomeri.

Per comonomeri si intendono preferibilmente i composti fluorurati aventi almeno un doppio legame C=C polimerizzabile, opzionalmente contenenti idrogeno e/o cloro e/o bromo e/o iodio e/o ossigeno.

Comonomeri opzionali che possono venire copolimerizzati sono olefine non fluorurate C_2-C_8 , quali etilene, propilene, isobutilene.

Tra i comonomeri utilizzabili si menzionano i seguenti:

- le perfluoroolefine C_2-C_8 , quali tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropene (HFP), esafluoroisobutene;
- le fluoroolefine idrogenate C_2-C_8 , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, perfluoroalchiletileni $CH_2=CH-R_f^2$, dove R_f^2 è un perfluoroalchile C_1-C_6 ;
- le cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;
- i (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f^2$, dove R_f^2 è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile o eptafluoropropile;



(per)fluoro-ossialchilvinileteri $\text{CF}_2=\text{CFOX}^a$, dove X^a è: un alchile $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, o un ossialchile $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, o un (per)fluoro-ossialchile $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile;

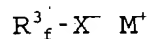
monomeri solfonici aventi struttura $\text{CF}_2=\text{CFOX}^b\text{SO}_2\text{F}$, dove X^b = CF_2CF_2 , $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{X}^c)$ dove X^c = F, Cl, Br.

Il procedimento per la preparazione dei polimeri fluorurati secondo la presente invenzione può essere realizzato per polimerizzazione in solvente organico come descritto in USP 4.864.006 e 5.182.342, qui integralmente incorporati per riferimento. Il solvente organico è selezionato nel gruppo comprendente clorofluorocarburanti, perfluoropolietere, idrofluorocarburanti e idrofluoroeteri.

Il processo per la preparazione dei polimeri della presente invenzione può essere realizzato anche per polimerizzazione in emulsione acquosa secondo metodi ben noti nella tecnica, in presenza di un iniziatore radicalico. Questo può essere scelto ad esempio tra: perossidi inorganici (ad esempio persolfati, perfosfati, perborati o percarbonati di metalli alcalini o di ammonio), eventualmente in combinazione con sali ferrosi, rameosi o di argento, o di altri metalli facilmente ossidabili; perossidi organici (ad esempio, disuccinilperossido, terbutil-idroperossido, diterbutilperossido); azocomposti (vedi USP 2.515.628 ed USP 2.520.338, qui integralmente incorporati per riferimento). E' altresì possibile impiegare si-

stemi redox organici od inorganici, quali ammonio persolfato/sodio solfito, perossido di idrogeno/acido amminoimminometan-solfonico.

Nel mezzo di reazione sono solitamente presenti anche tensioattivi di vario tipo, tra cui particolarmente preferiti sono i tensioattivi fluorurati di formula:



dove R_f^3 è una catena (per)fluoroalchilica C_5-C_{16} oppure una catena (per)fluoropoliossialchilica, X^- è $-COO^-$ o $-SO_3^-$, M^+ è scelto tra: H^+ , NH_4^+ , ione di un metallo alcalino. Tra i più comunemente impiegati ricordiamo: perfluorooctanoato di ammonio, (per)fluoropoliossialchileni terminati con uno o più gruppi carbossilici, ecc.

Durante la polimerizzazione al mezzo di reazione possono venire aggiunti trasferitori di catena iodurati noti. E' altresì possibile impiegare come trasferitori di catena ioduri e/o bromuri di metalli alcalini od alcalino-terrosi, secondo quanto descritto nel brevetto USP 5.173.553, qui integralmente incorporato per riferimento.

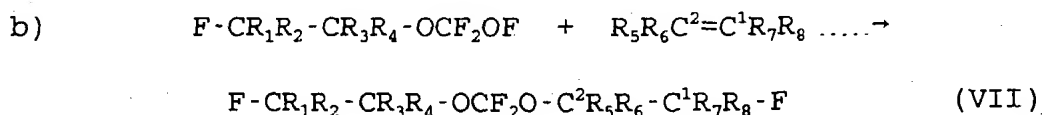
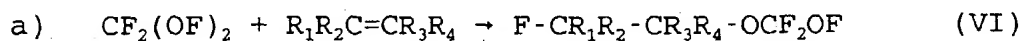
Altri trasferitori di catena sono menzionati nel brevetto USP 4.766.190, incorporato qui integralmente per riferimento.

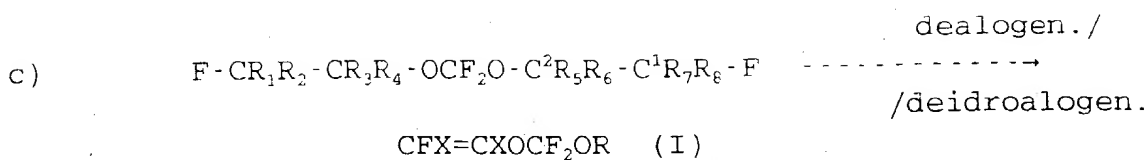
Il processo di reticolazione dei polimeri amorfi della presente invenzione può essere realizzato secondo i metodi ben noti nella tecnica. Quando, per esempio, uno dei comonomeri è il fluoruro di vinilidene o il fluoruro di vinile, la vul-

canizzazione può essere condotta con poliammine o poliolici aromatici in presenza degli opportuni catalizzatori (acceleratori) come descritto nei brevetti USP 3.876.654, USP 4.259.463; quando il monomero è perfluorurato in genere si ricorre all'aggiunta in quantità inferiori o uguali al 3% di un comonomero avente un sito reattivo costituito, ad esempio, da Br, I, CN, OC_6F_5 , COOR^a dove R^a è un alchile da 1 a 5 atomi di carbonio, oppure da doppi legami come descritto in USP 5.268.405; quando il polimero contiene Br o I si vulcanizza in presenza di un perossido o di un prodotto poliinsaturo come descritto nei brevetti USP 4.948.852, USP 4.948.853, USP 4.983.697, EP 683.149.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è costituito dal processo di sintesi dei nuovi (per)fluorovinileteri, che comprende la reazione iniziale dell'ipofluorito con una olefina fluorurata di formula $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$ a dare l'ipofluorito intermedio $\text{F}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{CR}_3\text{R}_4-\text{OCF}_2\text{OF}$, la successiva reazione di questo composto con una seconda olefina fluorurata di formula $\text{R}_5\text{R}_6\text{C}=\text{CR}_7\text{R}_8$ a dare l'intermedio $\text{F}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{CR}_3\text{R}_4-\text{OCF}_2\text{O}-\text{CR}_5\text{R}_6-\text{CR}_7\text{R}_8-\text{F}$, che per successiva dealogenazione o deidroalogenazione porta all'ottenimento dei nuovi perfluorovinileteri.

Lo schema generale della sintesi è il seguente :





In questo schema di sintesi:

- con riferimento alla formula del composto (VII):
- R_1, R_4 , uguali o diversi, sono H, F; R_2, R_3 , uguali o diversi sono H, Cl alle condizioni seguenti: (1) se la reazione finale é una dealogenazione $\text{R}_2, \text{R}_3 = \text{Cl}$, (2) se la reazione finale é una deidroalogenazione uno dei due sostituenti R_2, R_3 é H e l'altro é Cl;
- $\text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8$ sono :
 - F, oppure uno di essi é un gruppo perfluoroalchilico C_1-C_4 lineare o ramificato, oppure un gruppo perfluorossialchilico C_1-C_4 lineare o ramificato contenente da uno a tre atomi di ossigeno, oppure R_5 ed R_7 , o R_6 ed R_8 , sono tra di loro collegati a formare con C^2 e C^1 un ciclo perfluoroalchilico C_5-C_6 ;
 - quando uno dei radicali R_5-R_8 é fluoroalchile C_2-C_4 lineare o ramificato, o fluorossialchile C_2-C_4 lineare o ramificato contenente da uno a tre atomi di ossigeno, uno o due degli altri R_5-R_8 sono F e uno o due dei rimanenti, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra H, Cl, Br, Iodio; quando i sostituenti scelti tra H, Cl, Br, Iodio sono due, essi sono entrambi legati



allo stesso atomo di carbonio; quando R_5 ed R_7 , o R_6 ed R_8 , sono tra di loro collegati a formare con C^2 e C^1 un ciclo fluoroalchilico C_5-C_6 , uno dei due sostituenti liberi R_6 , R_8 o R_5, R_7 è F e l'altro è scelto tra H, Cl, Br, Iodio;

il fluoroalchene impiegato nella reazione a) è sostituibile con quello della successiva reazione b); in questo caso i significati definiti per i sostituenti del gruppo R_1-R_4 , e rispettivamente del gruppo R_5-R_8 , sono tra di loro intercambiabili, con la condizione che la posizione di ciascun radicale di ognuno dei due gruppi R_1-R_4 e R_5-R_8 rispetto a $-OCF_2O-$ sulla catena del composto intermedio (VII), è la medesima che è occupata se la sintesi avviene secondo lo schema sopra riportato, e le due olefine reagiscono ognuna nei passaggi previsti.

Nella prima reazione a) dello schema illustrato sopra un flusso di gas ipofluorito $CF_2(OF)_2$, opportunamente diluito con un fluido inerte, viene a contatto, in un apposito reattore munito di uscita, sul fondo dello stesso (primo reattore), con un flusso costituito dall'olefina $R_1R_2C=CR_3R_4$, eventualmente diluita in un fluido inerte, in modo tale da permettere la reazione chimica a) con formazione dell'ipofluorito intermedio (VI). Per favorire la stechiometria della reazione i reagenti devono venire introdotti nel reattore in rapporto molare al-

l'incirca unitario, o con un eccesso di $\text{CF}_2(\text{OF})_2$. Il tempo di permanenza della miscela nel reattore può variare da pochi centesimi di secondo fino a 120 secondi circa in dipendenza dalla reattività dell'olefina, dalla temperatura di reazione e dalla presenza di eventuali solventi di reazione.

La temperatura di reazione può variare da -40 a -150°C , preferibilmente da -80 a -130°C .

Il composto (VI) normalmente non viene isolato dal grezzo di reazione, e viene trasferito in continuo nella successiva reazione descritta nel passaggio b).

La miscela dei prodotti all'uscita dal primo reattore può venir riscaldata a temperatura ambiente prima di venir avviata al secondo reattore.

Nella seconda reazione b) la seconda olefina $\text{R}_5\text{R}_6\text{C}=\text{CR}_7\text{R}_8$ allo stato puro o in soluzione, reagisce con il prodotto ottenuto nella prima reazione con formazione del composto (VII).

L'olefina può essere alimentata in continuo, in modo da mantener costante la sua concentrazione nel reattore. La temperatura della reazione b) può variare da -20 a -130°C , preferenzialmente da -50 a -100°C . La concentrazione di olefina è maggiore o uguale a $0,01\text{M}$, preferenzialmente la concentrazione è superiore a 3M , più preferibilmente si può impiegare anche il composto puro.

I solventi che si impiegano nei passaggi a) e b) sono solventi perfluorurati o cloroidrofluorurati o idrofluorocar-

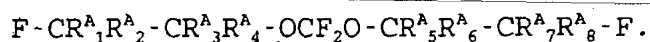
U V

buri. Esempi di questi solventi sono: CF_2Cl_2 , CFCl_3 , CF_3CFH_2 ,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{Cl}$.

Nella reazione c) il composto (VII), dipendentemente dalle olefine utilizzate nei passaggi a) e b), previa distillazione dal grezzo di reazione, viene sottoposto a dechlorurazione oppure a deidrochlorurazione per ottenere i vinileteri di formula (I).

Quest'ultimo passaggio può essere realizzato impiegando reazioni ampiamente descritte nell'arte nota. L'opportuna scelta dei sostituenti da R_1 a R_8 nelle due olefine impiegate nella sintesi consente di ottenere i vinileteri della presente invenzione.

Un ulteriore oggetto di questa invenzione è un procedimento in cui un ipofluorito di formula $\text{X}_1\text{X}_2\text{C}(\text{OF})_2$ in cui X_1 e X_2 uguali o diversi sono F, CF_3 , e due fluoroalcheni di formula rispettivamente $\text{R}_1^{\text{A}}\text{R}_2^{\text{A}}\text{C}=\text{CR}_3^{\text{A}}\text{R}_4^{\text{A}}$ e $\text{R}_5^{\text{A}}\text{R}_6^{\text{A}}\text{C}=\text{CR}_7^{\text{A}}\text{R}_8^{\text{A}}$, in cui $\text{R}_1^{\text{A}}-\text{R}_8^{\text{A}}$ uguali o diversi sono F, H, Cl, Br, I, $-\text{CF}_2\text{OSO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{COF}$, perfluoroalchile o ossiperfluoroalchile C_1-C_5 lineare o ramificato, vengono fatti reagire secondo i passaggi a) e b) dello schema di sintesi sopra indicato, con esclusione del passaggio di dealogenazione o deidroalogenazione, per ottenere composti di formula generale (VIII)



I seguenti esempi vengono riportati allo scopo di illustrare l'invenzione, e non costituiscono una limitazione

dell'ambito della medesima.

Negli esempi l'analisi termogravimetrica TGA viene effettuata utilizzando una velocità di 10°C/min.

Esempio 1

Sintesi di $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$ perfluoro-1-2,dicloro-3,5-dioxaeptano.

Il reattore impiegato é di tipo cilindrico, con un volume totale di 300 ml ed é munito di agitatore meccanico a trascinamento magnetico, turbina con riciclo dei gas reagenti collocata a 20 cm dal cielo del reattore, termocoppia interna, due tubi in rame interni per il carico dei reagenti che terminano a circa 1 mm dalla turbina, e scarico dei prodotti dal fondo. Nel reattore, al cui interno la temperatura viene mantenuta a -114°C, vengono introdotti tramite uno dei due tubi di carico 1,1 l/h (litri/ora) di $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ e 3,3 l/h di He; tramite il secondo tubo di carico si mantiene un flusso di 1,1 l/h di $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ e 0,7 l/h di He. L'alimentazione viene continuata per 6,6 ore.

Il tempo di permanenza del gas di trasporto nella zona di reazione compresa fra lo sbocco dei due tubi di addizione nel reattore e l'imbocco dello scarico é di circa 4 sec.

Sul fondo del reattore i prodotti di reazione vengono riportati a temperatura ambiente e il flusso della miscela gassosa, monitorato per via gascromatografica, viene continuamente alimentato, sotto agitazione meccanica, a un secondo



OV

reattore del volume di 250 ml mantenuto alla temperatura di -70°C , munito di agitatore meccanico, termocoppia, entrata pesante per la miscela reagente, uscita in battente di gas inerte. Il reattore contiene 72,6 g di diclorodifluoroetilene $\text{CFCl}=\text{CFCl}$.

Al termine dell'aggiunta dei gas reagenti nel secondo reattore, il grezzo di reazione viene distillato su colonna a piatti a pressione atmosferica, raccogliendo 41,5 g del prodotto desiderato (punto di ebollizione 91°C).

La resa in perfluoro-1,2 dicloro-3,5-dioxaeptano, calcolata rispetto al $\text{CF}_2(\text{OF})_2$, è del 36%.

Caratterizzazione del perfluoro 1,2, dicloro-3,5-dioxaeptano.

Punto di ebollizione a pressione atmosferica: 91°C .

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. (rispetto a $\text{CFCl}_3 = 0$):

-51,3/-53,0 (2F, O- CF_2 -O); -70,6/-72,6 (2F, C- CF_2Cl);

-78,0/-78,4 (1F, O- CFCl -C); -87,8 (3F, CF_3 -C);

-90,2/-91,8 (2F, C- CF_2 -O).

Spettro di massa (E.I. impatto elettronico), picchi principali e intensità relative:

69 (48,6%); 119 (84,3%); 151 (76,8%); 153 (69,8%); 185 (100%).

Spettro IR (cm^{-1}) intensità : (w)=debole, (m)=medio, (s)=forte, (vs)=molto forte :

1407,3 (w); 1235,8 (vs); 1177,7 (vs); 1097,5 (vs);

1032,2 (s); 929,3 (w); 847,9 (m).

Esempio 2

Sintesi di $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$ perfluoro-1,2-dicloro-3,5,8-trioxanonano (isomero A) e del $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$ perfluoro-1,2-dicloro-3,5,7-trioxa-6-metilottano (isomero B).

In un reattore identico a quello utilizzato nell'esempio 1, mantenuto alla medesima temperatura di -114°C , vengono introdotti tramite uno dei due tubi di carico 1,55 l/h di $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ e 4,5 l/h di He; tramite il secondo tubo di carico 1,4 l/h di $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_3$ e 0,7 l/h di He per 4,5 ore.

Il tempo di permanenza del gas di trasporto nella zona di reazione compresa fra lo scarico del reattore e la fine dei due tubi di addizione è di circa 3 sec.

Sul fondo del reattore i prodotti di reazione vengono riportati a temperatura ambiente e il flusso della miscela gassosa, monitorato per via gascromatografica, viene mandato in continuo, sotto agitazione meccanica, in un secondo reattore identico a quello descritto per lo stesso passaggio nell'esempio 1. All'interno, ove viene mantenuta una temperatura di -70°C , si trovano 51 g di diclorofluoroetilene $\text{CFCl}=\text{CFCl}$.

Al termine dell'aggiunta dei gas reagenti nel secondo reattore il grezzo di reazione viene distillato su colonna a piatti alla pressione ridotta di 250 mmHg. Si raccolgono 50 g di una miscela composta da due isomeri, rispettivamente l'isomero A) perfluoro-1,2-dicloro-3,5,8-trioxanonano e l'isomero B) perfluoro-1,2-dicloro-3,5,7-trioxa-6-metilottano. La composizione della miscela viene determinata per gascromatografia

ed è la seguente : isomero A 79%, isomero B 21%. La resa molare di A+B rispetto al $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ utilizzato è del 38%. La resa molare di A+B rispetto al perfluorometilviniletere utilizzato è del 42%. Gli isomeri sono stati separati per gascromatografia preparativa.

Caratterizzazione dei prodotti A e B

Punto di ebollizione della miscela (A 79%, B 21%) alla pressione ridotta di 250 mmHg: 82°C.

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. (rispetto a $\text{CFCl}_3=0$) dell'isomero A:

-50,6/-52,4 (2F, O- CF_2 -O); -70,0/-71,8 (2F, C- CF_2Cl);
 -77,7 (1F, O-CFCl-C); -55,3/-55,6 (3F, CF_3 -OC);
 -90,7/-91,1 (2F, C-OCF $_2$ -C); -90,2/-90,6 (2F, C-OC- CF_2OCOC).

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. (rispetto a $\text{CFCl}_3=0$) dell'isomero B:

-50,0/-52,1 (2F, O- CF_2 -O); -70,0/-71,8 (2F, C- CF_2Cl);
 -77,9 (1F, O-CFCl-C); -54,6/-54,9 (3F, CF_3OC):
 -85,7/-86,1 (3F, OC(CF_3)O); -100,3/-101,0 (1F, OCF(C)O).

Spettro di massa (impatto elettronico) picchi principali ed intensità relative:

Prodotto A: 69 (50); 119 (100); 151 (50); 185 (42); 251 (38);

Prodotto B: 69 (96); 97 (50); 135 (42); 151 (92); 185 (100).

Spettro IR (cm^{-1}) della miscela A 79%, B 21%, intensità:

(w)=debole, (m)=medio, (s)=forte, (vs)=molto forte :

1388 (w); 1288 (vs); 1233 (vs); 1151 (vs); 1104 (vs);

1032 (s); 846 (m); 685 (w).

Esempio 3

Sintesi di $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCHClCHFC1}$ perfluoro-1,2-dicloro-1,2-diidro-3,5,8-trioxanonano (isomero C) e del $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{OCHClCHFC1}$ perfluoro-1,2-dicloro-1,2-diidro-3,5,7-trioxa-6-metilottano (isomero D).

In un reattore identico a quello utilizzato nell'esempio 1, mantenuto alla temperatura di -112°C , vengono introdotti tramite uno dei due tubi di carico 1,55 l/h di $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ e 4,5 l/h di He; tramite il secondo tubo di carico 1,4 l/h di $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_3$ e 0,7 l/h di He per 5 ore.

Il tempo di permanenza del gas di trasporto nella zona di reazione compresa fra lo scarico del reattore e la fine dei due tubi di addizione è di circa 3 sec.

Sul fondo del reattore i prodotti di reazione vengono riportati a temperatura ambiente e il flusso della miscela gassosa, monitorato per via gascromatografica, viene mandato in continuo, sotto agitazione meccanica, in un secondo reattore identico a quello usato per lo stesso passaggio nell'esempio 1. All'interno la temperatura è di -70°C e si trovano 50 g di 1,2-dicloroetilene $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ e 50 g di CFCl_3 .

Al termine dell'aggiunta dei gas reagenti nel secondo reattore, dopo distillazione del solvente a pressione ambiente, il grezzo di reazione viene distillato su colonna a piatti alla pressione ridotta di 100 mmHg. Si raccolgono 43,5



UV

g della miscela dei prodotti desiderati (isomero C 78%, isomero D 22%, determinati per gascromatografia). La resa molare di C+D rispetto a $\text{CF}_2(\text{OF})_2$ utilizzato è del 33%. Gli isomeri sono stati isolati per gascromatografia preparativa.

Caratterizzazione dei prodotti C e D

Punto di ebollizione della miscela (C 78%, D 22%) alla pressione ridotta di 100 mmHg: 71°C.

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. (rispetto a $\text{CFCl}_3=0$) dell'isomero C perfluoro-1,2-dicloro-1,2-diidro-3,5,8-trioxanonano:

-56,0/-57,2 (2F, O- CF_2 -O); -143,2/-146,0 (1F, C- CHFCl);
-55,8 (3F, CF_3 -OC); -91,0/-91,4 (2F, C- OCF_2 -C);
-90,3/-90,5 (2F, C-OC- CF_2OCOC).

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. (rispetto a $\text{CFCl}_3=0$) dell'isomero D perfluoro-1,2-dicloro-1,2-diidro-3,5,7-trioxa-6-metilottano:

-56,0/-57,2 (2F, O- CF_2 -O); -143,2/-146,0 (1F, C- CHFCl);
-54,9/-55,1 (3F, CF_3 -OC); -86,2/-86,3 (3F, OC(CF_3)O);
-100,5/-101,0 (1F, OCF(C)O).

Spettro ^1H in p.p.m. (rispetto a TMS) degli isomeri C e D: 6,28/6,05 (1H - CHFCl); 6,02/5,95 (1H - CHCl -)

Spettro di massa (impatto elettronico), picchi principali e (intensità relative %):

69 (84); 119 (100); 185 (51,1); 251 (84); 281 (15,8); 283 (4,8); 347 (5,7); 349 (1,7).

Spettro IR (cm^{-1}) intensità: (w)=debole, (m)=medio,

(s)=forte, (vs)=molto forte :

3001,0 (w); 2920,9 (w); 2850,9 (w); 1286,3 (vs);

1233,7(vs); 1125,5 (vs); 1081,8 (s); 1047,9 (s); 815,9 (m);

766,3(m).

Esempio 4

Dealogenazione del perfluoro 1,2-dicloro-3,5-dioxaeptano.

In un pallone a tre colli del volume di 25 ml, munito di agitatore meccanico, termometro, imbuto gocciolatore, colonna di distillazione munita di refrigerante ad acqua e trappola di raccolta mantenuta a -78°C e collegata al vuoto di una pompa meccanica, si caricano 150 ml di DMF, 15 g di Zn in polvere, 0,5 g. di K_2CO_3 e 100 mg di I_2 . Si porta la temperatura interna a 80°C e si aggiungono goccia a goccia 50 g di perfluoro -1,2-dicloro-3,5-dioxaeptano.

Terminata l'aggiunta si lascia reagire per circa 30 minuti. Al termine si porta gradualmente la pressione interna da 760 mmHg iniziali a 300 mmHg: Dopo circa 20 minuti si scollega la trappola di raccolta contenente 34,2 g di perfluoro-3,5-dioxa-1-eptene (MOVE 1). La resa di dealogenazione è del 85%.
Caratterizzazione del perfluoro-3,5-dioxa-1-eptene (MOVE 1)

Punto di ebollizione a pressione atmosferica $41,9^{\circ}\text{C}$.

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. rispettivamente al $\text{CFCl}_3=0$:

-56,8 (2F, O- CF_2 -O);

-87,2 (3F, CF_3 -C);

-90,6 (2F, C- CF_2 -O);

-114 (1F, O-C=C-F);

-121,8 (1F, O-C=CF);

-137 (1F, O-C-F=C);

Spettro di massa (impatto elettronico) picchi principali e intensità relative:

69 (66,5%); 119 (100%); 147 (83,4%); 185 (89,4%); 216 (67,3%); 282 (8,2%).

Spettro IR (cm^{-1}) e (intensità); (w)=debole, (m)=medio, (s)=forte, (vs)=molto forte:

1839,5 (m); 1407,6 (w); 1307,4 (vs); 1245,8 (vs); 1117,4 (vs); 907,2 (m); 846,0 (m).

Esempio 5

Dealogenazione della miscela di isomeri A+B ottenuti nell'esempio 2 (perfluoro-1,2-dicloro-3,5,8-trioxanonano

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$ + perfluoro-1,2-dicloro-3,5,7-trioxa-6-metilottano $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{OCFClCF}_2\text{Cl}$).

In un pallone da 250 ml equipaggiato come descritto nel precedente esempio 4, vengono caricati 110 ml di DMF, 10 g di Zn in polvere e 0,3 ml di Br_2 . Si porta la temperatura interna a 75°C e si aggiungono, a goccia a goccia, 30,3 g della miscela binaria A+B isolata nel precedente esempio 2. Terminata l'aggiunta si lascia reagire per circa 3 ore. Al termine si abbassa gradualmente la pressione interna da 760 mm Hg a 200 mm Hg a -79°C . Dopo circa 30 minuti si scollega la trappola di raccolta. Si recupera il relativo contenuto, che viene la-

vato con acqua. Alla fine si ottengono 24,0 g di una miscela costituita per il 79% (determinazione gascromatografica) da perfluoro-3,5,8-trioxa-1-nonene (MOVE 2) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$

(isomero A') e per il 21% da perfluoro-3,5,7-trioxa-6,metil-1
 ottene (MOVE 2a) $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (isomero B'), che ven-
 gono poi separati per gascromatografia preparativa.

Caratterizzazione dei prodotti A' e B'

Intervallo di ebollizione della miscela degli isomeri a
 pressione atmosferica: $72,5^\circ-74,5^\circ\text{C}$.

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. (rispetto a $\text{CFCl}_3=0$) dell'iso-
 mero A':

-55,9 (3F, $\text{CF}_3\text{-O}$); -56,9 (2F, $\text{O-CF}_2\text{-O}$); -90,8 (2F, $\text{C-CF}_2\text{-O}$);
 -91,2 (2F, $\text{O-CF}_2\text{-C}$); -114 (1F, $\text{O-C}=\text{C-F}$); -121,8 (1F, $\text{-O-C}=\text{CF}$).
 -137 (1F, $\text{O-CF}=\text{C}$)

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. (rispetto a $\text{CFCl}_3=0$) dell'iso-
 mero B:

-55,9 (3F, $\text{CF}_3\text{-O}$); -56,2 (2F, $\text{O-CF}_2\text{-O}$); -86,4 (3F, $\text{CF}_3\text{-C}$);
 -100,9 (1F, CF): -114 (1F, $\text{O-C}=\text{C-F}$); -122 (1F, $\text{O-C}=\text{CF}$);
 -137 (1F, $\text{O-CF}=\text{C}$).

Spettro di massa (impatto elettronico), picchi principali e
 intensità relative dell'isomero A':

69 (74); 81 (18); 119 (100); 147 (59); 185 (26); 251 (21);

Spettro di massa (impatto elettronico), picchi principali e
 intensità relative dell'isomero B':

69 (80); 81 (37); 97 (47); 119 (36); 147 (100); 185 (19);

Spettro IR (cm^{-1}) e (intensità); (w)=debole, (m)=medio,

(s)=forte, (vs)=molto forte, 1839 (m); 1343 (s); 1248 (vs);

1145 (vs); 918 (m); 889 (m).



OV

Esempio 6

Dealogenazione della miscela di isomeri C+D ottenuta nell'esempio 3 ($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCHClCHFCI}$ perfluoro-1,2-dicloro-1,2-diidro-3,5,8-trioxa-nonano (isomero C) + $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{OCHClCHFCI}$ perfluoro-1,2-dicloro-1,2-diidro-3,5,7-trioxa-6-metilottano (isomero D)).

In un pallone a tre colli dal volume di 500 ml, munito di agitatore meccanico, termometro, imbuto gocciolatore, colonna di distillazione avente un refrigerante a acqua e trappola di raccolta mantenuta alla temperatura di -78°C , si caricano 250 ml di DMF, 30 g di zinco in polvere e 300 mg di I_2 .

Si porta la temperatura a 100°C e si aggiungono goccia a goccia 56,9 g della miscela di isomeri ottenuta nell'es. 3.

Terminata l'aggiunta si porta la temperatura interna del reattore a 120°C e si mantiene l'agitazione per 24 ore. Al termine si distilla il prodotto di reazione, che contiene tracce di solvente, e che viene raccolto nella trappola mantenuta a -78°C . Dopo lavaggio con acqua si recuperano 35 g di una miscela di perfluoro-1,2-diidro-3-5-8-trioxa-1-nonene (isomero C', 79% in moli) e di perfluoro-1,2-diidro-3-5-7-trioxa-5-metil-1-ottene (isomero D', 21 % in moli). Gli isomeri si separano per gas cromatografia preparativa.

La resa della reazione di dealogenazione è del 76%.

Caratterizzazione dei prodotti C' e D'

Intervallo di ebollizione della miscela di isomeri C'

U V

79%, D' 21% a pressione atmosferica: 90,0-92,0°C.

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. (rispetto a $\text{CFCl}_3=0$) dell'isomero C' perfluoro-1,2-diidro-3,5,8-trioxa-1-nonene:

-55,7 (3F, $\text{CF}_3\text{-O}$); -57,3 (2F, $\text{O-CF}_2\text{-O}$);
-90,9 (2F, $\text{C-CF}_2\text{-O}$); -91,2 (2F, $\text{O-CF}_2\text{-C}$);
-149,3/-150,0 (1F, O-C=C-F).

Spettro ^{19}F -NMR in p.p.m. (rispetto a $\text{CFCl}_3=0$) dell'isomero D' perfluoro-1,2-diidro-3,5,7-trioxa-6-metil-1-ottene:

-55,0 (3F, $\text{CF}_3\text{-O}$); -56,9 (2F, $\text{O-CF}_2\text{-O}$);
-86,2 (3F, $\text{CF}_3\text{-C}$); -101,0 (1F, CF).
-149,3/-150,0 (1F, O-C=C-F)

Spettro di massa (impatto elettronico), picchi principali (e intensità relative %):

69 (82); 119 (100); 185 (29); 246 (25); 251 (20); 312 (43).

Spettro IR della miscela di isomeri (C' 79%, D' 21%)
(cm^{-1}) intensità : (w)=debole, (m)=medio,

(s)=forte, (vs)=molto forte :

3140 (w); 1722 (w); 1695 (w); 1402 (m); 1281 (vs); 1237 (vs);
1147 (vs); 1106 (vs); 1030 (m).

Esempio 7

Omopolimerizzazione del perfluoro-3,5-dioxa-1-eptene (MOVE 1).

In un reattore in vetro per polimerizzazioni, dal volume di 20 ml, provvisto di agitazione magnetica e di una entrata per il carico e lo scarico dei reagenti, si caricano nell'ordine : 60 μl di perfluoropropionilperossido al 3% in peso in

$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ e 3 g di MOVE 1. Il reattore così caricato viene posto alla temperatura di -196°C , evacuato, riportato a temperatura ambiente, il tutto per due volte. Al termine delle operazioni di degasaggio il reattore viene termostatato alla temperatura di 30°C e si lascia reagire in queste condizioni per due giorni sotto agitazione magnetica.

Il grezzo di reazione che viene alla fine recuperato appare come una soluzione leggermente viscosa, trasparente, incolore ed omogenea.

Dopo distillazione del monomero non reagito, e successivo strippaggio sotto vuoto a 150°C per 3 ore, vengono isolati 180 mg di polimero.

L'analisi IR del polimero ottenuto mostra che nello spettro sono assenti bande di assorbimento nella zona dei doppi legami fluorurati.

L'analisi ^{19}F -NMR effettuata sul polimero disciolto in C_6F_6 è in accordo con la struttura dell'omopolimero avente un peso molecolare di 50.000. L'analisi non evidenzia la presenza di monomero non reagito.

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione, per cui il polimero è amorfo. La T_g del polimero, determinata tramite DSC, è di $-35,4^\circ\text{C}$. L'analisi termogravimetrica (TGA) mostra una perdita in peso del 2% a 332°C e del 10% a 383°C .

Esempio 8

Copolimero tra perfluoro-3,5,8-trioxa-1-nonene

$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ (MOVE 2) e perfluoro-3,5,7-trioxa-6,metil-1-ottene $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (MOVE 2a).

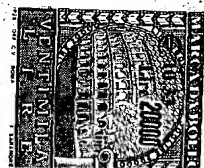
In un reattore avente le medesime caratteristiche di quello descritto nell'esempio 7, vengono caricati 150 μl di perfluoropropionilperossido al 3% in peso in $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ e 3,2 g di una miscela preparata secondo il procedimento dell'esempio 5 e contenente 83% MOVE 2 e 17% MOVE 2a. Il reattore viene quindi evacuato, raffreddato, e la successiva reazione effettuata come é stato descritto nel precedente esempio 7.

Il grezzo di reazione appare come una soluzione leggermente viscosa, trasparente, incolore ed omogenea. Si distillano i monomeri che non hanno reagito e si effettua, in successione, uno strippaggio sotto vuoto a 150°C per 3 ore. Si isolano alla fine 350 mg di polimero.

L'analisi IR mostra che nello spettro del polimero sono assenti bande di assorbimento nella zona dei doppi legami fluorurati.

L'analisi ^{19}F -NMR è in accordo con la struttura del copolimero avente un peso molecolare medio di 35.000 e un contenuto MOVE 2/MOVE 2a identico alle percentuali della miscela reagente; non si evidenziano monomeri non reagiti.

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione, per cui il polimero è amorfo. La T_g del polimero determinata tramite DSC è di $-52,6^\circ\text{C}$. L'analisi termogravimetrica (TGA) mostra una perdita in peso del 2% a 280°C e del 10% a 327°C .



Esempio 9

Copolimero cristallino tra MOVE 1 e TFE.

E' stata utilizzata un'autoclave da 5 lt in acciaio AISI 316 con agitatore funzionante a 650 rpm. Dopo aver effettuato il vuoto, in successione vengono introdotti 3 lt di acqua demineralizzata, 15,70 g di MOVE 1 e la microemulsione preparata secondo le modalità descritte nel brevetto USP 4.864.006, in modo da avere una concentrazione di 2 g di tensioattivo/1 di acqua.

L'autoclave viene scaldata a 75°C e vengono quindi caricati 0,32 bar di etano. Una miscela gassosa in rapporto molare di 54,55 TFE/MOVE 1 viene pompata tramite compressore fino ad avere all'interno dell'autoclave una pressione di 21 bar assoluti.

La composizione della miscela gassosa presente nel cielo dell'autoclave viene analizzata tramite gascromatografia.

Prima dell'inizio della reazione la fase gassosa risulta costituita dalle seguenti percentuali molari dei reagenti: 93,1% TFE, 5,5% MOVE 1 e 1,4% Etano. La reazione viene innescata alimentando in continuo tramite una pompa dosatrice una soluzione di persolfato di potassio 0,0031 molare a una portata di 88 ml/h.

La pressione viene mantenuta costante alimentando la miscela di monomeri. Si interrompe la sintesi del polimero dopo aver alimentato complessivamente 742 g di miscela.

Si raffredda il reattore a temperatura ambiente, si scarica l'emulsione e si induce la coagulazione mediante l'aggiunta di HNO_3 (65%).

Si separa il polimero, si lava con acqua e si essicca a 220°C .

L'analisi IR mostra la presenza di minime bande di assorbimento nella zona dei carbossili, la cui intensità risulta essere la metà di quella che si ottiene da un film di copolimero TFE/PVE di identico spessore, preparato secondo l'esempio di confronto 3. MFI secondo ASTM D 1238-52T era di 4,4. Il polimero risulta quindi termicamente più stabile (si veda l'esempio di confronto più sotto).

Esempio 10

Copolimero amorfo tra MOVE 1 e TFE.

In un reattore in AISI-316 per polimerizzazione dal volume di 40 ml, munito di agitazione magnetica, trasduttore di pressione ed entrata per il carico e lo scarico dei reagenti, si caricano 250 μl di perfluoropropionilperossido al 3% in peso in $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, 9,8 mmoli di MOVE 1 e 18 mmoli di tetrafluoroetilene.

Il reattore si raffredda alla temperatura di -196°C , evacuato, poi riportato a temperatura ambiente e raffreddato ancora, il tutto per due volte.

Al termine delle operazioni di degasaggio il reattore viene termostato alla temperatura di 30°C e la miscela in

reazione mantenuta sotto agitazione magnetica. La pressione interna scende da 6,4 atm a 4,7 atm in circa 8 ore (tempo di reazione).

Dopo distillazione dei monomeri non reagiti, e strippaggio del polimero sotto vuoto per 3 ore a 150°C, vengono recuperati 1100 mg di polimero, che si presenta come una gomma trasparente ed incolore.

Mediante l'analisi ^{19}F -NMR del polimero sciolto a caldo in C_6F_6 si determina che la percentuale molare del MOVE 1 nel polimero è del 24%.

L'analisi IR non evidenzia nello spettro del polimero bande di assorbimento nella zona dei doppi legami fluorurati, e indica la presenza di minimi assorbimenti nella zona dove cadono i segnali dei carbossili. L'intensità di questi segnali, confrontati con quelli analoghi ottenuti da un film dello stesso spessore realizzato con il polimero dell'esempio di confronto 1, è pari a circa 1/10 di questi ultimi.

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione per cui il polimero è amorfo. La T_g determinata via DSC, è di -21,4°C:

La TGA mostra una perdita in peso del 2% a 450°C e del 10% a 477°C. Il polimero pertanto risulta termicamente più stabile (si veda l'esempio di confronto più sotto) rispetto all'esempio di confronto (si veda dopo).

La viscosità intrinseca del polimero misurata a 30°C in

Fluorinert® FC-75, è di 35,5 ml/g.

Esempio 11

Copolimero amorfo tra MOVE 1 e TFE.

In un reattore AISI-316 per polimerizzazioni identico a quello descritto nel precedente 10 vengono caricati, nell'ordine, 250 µl di perfluoropropionilperossido al 3% in peso in $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, 9,75 mmoli di MOVE 1 e 9 mmoli di tetrafluoroetilene.

Si segue la procedura già descritta nel precedente esempio 10 fino alla fase di termostatazione alla temperatura di 30°C sotto agitazione magnetica. Durante la reazione la pressione interna scende da 3,4 atm a 2,9 atm in circa 8 ore.

Alla fine si distillano i monomeri non reagiti e il polimero viene strippato sotto vuoto a 150°C per 3 ore.

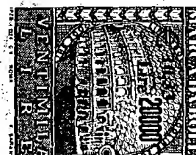
Si isolano 480 mg di polimero.

Tramite l'analisi ^{19}F -NMR del polimero sciolto a caldo in C_6F_6 si determina che la percentuale molare del MOVE 1 nel polimero è del 39%.

L'analisi IR indica che nello spettro del polimero sono assenti bande di assorbimento nella zona dei doppi legami fluorurati.

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione, per cui il polimero è amorfo. La T_g determinata tramite DSC, è di -29,8°C:

La TGA mostra una perdita in peso del 10% a 435°C.



U V

Esempio 12.

Copolimero amorfo tra MOVE 1 e $\text{CF}_2=\text{CH}_2$.

In un reattore per polimerizzazioni (identico a quello descritto nell'esempio 10 vengono caricati, nell'ordine, 250 μl di perfluoropropionilperossido al 3% in peso in $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, 10 mmoli di MOVE 1 e 18 mmoli di VDF.

Si segue la procedura già descritta nel precedente esempio 10 fino alla fase di termostatazione alla temperatura di 30°C sotto agitazione magnetica. La pressione interna scende da 6,8 atm a 5,0 atm durante il corso della reazione (circa 8 ore).

Dopo distillazione dei monomeri non reagiti, e successivo strippaggio del polimero a 150°C sotto vuoto per 3 ore, si isolano 1600 mg di polimero, dall'aspetto di una gomma trasparente e incolore.

Alla fine si distillano i monomeri non reagiti e il polimero viene strippato sotto vuoto a 150°C per 3 ore.

Mediante l'analisi ^{19}F -NMR effettuata sul polimero sciolto in C_6F_6 si determina che la percentuale molare del MOVE 1 nel polimero è del 40%.

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione, per cui il polimero è amorfo. La T_g determinata tramite DSC, è di -47°C .

Ls TGA mostra una perdita in peso del 2% a 428°C e del 10% a 455°C .

Esempio 13

Terpolimero amorfo MOVE 2/MOVE 2a/TFE.

In un reattore per polimerizzazioni identico a quello descritto nell'esempio 10 si caricano, nell'ordine, 100 μ l di perfluoropropionilperossido al 6% in peso in $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, 10 mmoli di una miscela MOVE 2 83% e MOVE 2a 17% sintetizzata secondo il procedimento dell'esempio 5, e 18 mmoli di tetrafluoroetilene (TFE).

Si segue poi la procedura già descritta nel precedente esempio 10 fino alla termostatazione alla temperatura di 30°C sotto agitazione magnetica. La pressione interna scende da 6,1 atm a 3,9 atm durante il corso della reazione (circa 8 ore)

Dopo distillazione dei monomeri non reagiti e strippaggio del polimero a 150°C sotto vuoto per 3 ore si isolano 1131 mg di polimero.

Dall'analisi ^{19}F -NMR effettuata sul polimero sciolto in C_6F_6 si ricava che la percentuale molare complessiva dei perfluorovinileteri MOVE 2 + MOVE 2a nel polimero è del 27%; Il rapporto molare MOVE 2/MOVE 2a nel polimero è 83/17 ed è identico a quello della miscela caricata all'inizio.

Non si evidenzia la presenza di monomeri non reagiti.

L'analisi IR non evidenzia nello spettro del polimero bande di assorbimento nella zona dei doppi legami fluorurati, e indica la presenza di minimi assorbimenti nella zona dove

cadono i segnali dei carbossili. L'intensità di questi segnali, confrontati con quelli analoghi ottenuti da un film dello stesso spessore realizzato con il polimero dell'esempio di confronto 1, è pari a circa 1/10 di questi ultimi.

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione, per cui il polimero è amorfo. La T_g determinata tramite DSC, è di $-37,5^\circ\text{C}$.

La TGA mostra una perdita in peso del 10% a 473°C .

La viscosità intrinseca del polimero misurata a 30°C in Fluorinert® FC-75, è di 40,0 ml/g.

Esempio 14

Terpolimero amorfo MOVE 2/MOVE 2a/TFE.

In un reattore per polimerizzazioni identico a quello descritto nell'esempio 10 si caricano, nell'ordine, 100 μl di perfluoropropionilperossido al 6% in peso in $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, 9,7 mmoli della miscela MOVE 2 83% MOVE 2a 17% sintetizzata secondo il procedimento dell'esempio 5, e 10 mmoli di tetrafluoroetilene (TFE).

Si segue poi la procedura già descritta nel precedente esempio 10 fino alla fase di termostatazione alla temperatura di 30°C sotto agitazione magnetica. La pressione interna scende da 3,6 atm a 2,7 atm durante il corso della reazione (circa 8 ore).

Dopo distillazione dei monomeri non reagiti e strippaggio del polimero a 150°C sotto vuoto per 3 ore si isolano 652 mg

di polimero.

Mediante l'analisi ^{19}F -NMR effettuata sul polimero sciolto in C_6F_6 si ricava che la percentuale molare complessiva dei perfluorovinileteri MOVE 2 + MOVE 2a nel polimero è del 37%; Il rapporto molare MOVE 2/MOVE 2a nel polimero è 83/17 ed è identico a quello della miscela caricata all'inizio.

Non si evidenzia la presenza di monomeri non reagiti.

L'analisi IR non evidenzia nello spettro del polimero bande di assorbimento nella zona dei doppi legami fluorurati.

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione, per cui il polimero è amorfo. La T_g determinata tramite DSC, è di $-44,5^\circ\text{C}$.

La TGA mostra una perdita in peso del 10% a 451°C .

La viscosità intrinseca del polimero misurata a 30°C in Fluorinert® FC-75, è di 16,7 ml/g.

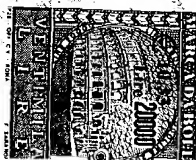
Esempio 15

Copolimero amorfo tra perfluoro-1,2-diidro-3,5,8-trioxa-1-nonene (H-MOVE 2) e perfluoro-1,2-diidro-3,5,7-trioxa-6-metil-1-ottene (H-MOVE 2a) con rapporto molare 88/12.

In un reattore identico a quello descritto nell'esempio 7 si caricano 200 μl di perfluoropropionilperossido al 3% in peso di $\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$ e 3,1 g di una miscela di H-MOVE 2/H-MOVE 2a 88/12.

Si segue la procedura descritta nell'esempio 7.

Il grezzo di reazione che viene recuperato appare come



una soluzione leggermente viscosa, trasparente, incolore ed omogenea.

Dopo distillazione del monomero non reagito, e successivo strippaggio sotto vuoto a 150°C per 3 ore, vengono isolati 120 mg di polimero.

L'analisi IR del polimero ottenuto mostra che nello spettro del polimero sono assenti bande di assorbimento nella zona dei doppi legami fluorurati.

L'analisi ^{19}F -NMR è in accordo con la struttura del copolimero avente un contenuto di monomeri H-MOVE 2 e H-MOVE 2a identico alle percentuali di H-MOVE 2 e H-MOVE 2a nella miscela reagente. L'analisi non evidenzia la presenza di monomeri non reagiti.

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione, per cui il polimero è amorfo. La T_g del polimero, determinata tramite DSC, è di -58,0°C. L'analisi termogravimetrica (TGA) mostra una perdita in peso del 10% a 307°C.

Esempio 16

Terpolimero H-MOVE 2/H-MOVE 2a/TFE.

In un reattore analogo a quello descritto nell'esempio 10 si caricano 100 μl di perfluoropropionilperossido al 6% in peso di $\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$ e 5 mmoli di una miscela di H-MOVE 2 (88%) e H-MOVE 2a (12%) e 18 mmoli di tetrafluoroetilene.

Si segue la medesima procedura descritta nell'esempio 10.

Al termine del degasaggio il reattore viene termostato

alla temperatura di 30°C sotto agitazione magnetica. La pressione interna scende da 6,8 atm a 6,5 atm in circa 6 ore (tempo di reazione).

Dopo distillazione dei monomeri non reagiti, e strippaggio del polimero sotto vuoto per 3 ore a 150°C, vengono isolati 300 mg di polimero.

Mediante l'analisi ^{19}F -NMR del polimero sciolto a caldo in C_6F_6 si calcola che la percentuale molare dei perfluorovinileteri (H-MOVE 2 + H-MOVE 2a) contenuti nel polimero è del 33%. Il rapporto molare H-MOVE 2/H-MOVE 2a nel polimero è identico al rapporto molare H-MOVE 2/H-MOVE 2a della miscela caricata. Non si evidenziano monomeri non reagiti.

L'analisi IR non evidenzia nello spettro del polimero bande di assorbimento nella zona dei doppi legami fluorurati,

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione per cui il polimero è amorfo. La T_g determinata via DSC, è di -44,5°C.

La TGA mostra una perdita in peso del 10% a 450°C.

Esempio di confronto 1

Copolimero PVE/TFE.

In un reattore per polimerizzazioni identico a quello descritto nell'esempio 10 si caricano, nell'ordine, 250 μl di perfluoropropionilperossido al 3% in peso in $\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$, 9,8 mmoli di PVE e 18 mmoli di tetrafluoroetilene.

Si segue la procedura già descritta nel precedente e-

sempio 10 fino alla termostatazione alla temperatura di 30°C sotto agitazione magnetica. Il tempo di reazione é di otto ore.

Dopo distillazione dei monomeri non reagiti e strippaggio a 150°C sotto vuoto per 3 ore, si recuperano 540 mg di polimero.

Tramite l'analisi ^{19}F -NMR effettuata sul polimero sciolto in C_6F_6 , si calcola che la percentuale molare del PVE nel polimero é del 23%.

L'analisi IR mostra che nello spettro del polimero vi sono bande di assorbimento nella zona dei carbossili, la cui intensità risulta 10 volte superiore a quella che si ottiene da un film del copolimero MOVE 1/TFE preparato secondo l'esempio 10, e avente lo stesso spessore.

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione, per cui il polimero è amorfo. La TGA mostra una perdita in peso del 2% a 427°C e del 10% a 463°C. La T_g , determinata tramite DSC é di + 15°C.

La viscosità intrinseca del polimero, misurata a 30°C in Fluorinert® FC-75, è di 51 ml/g.

Esempio di confronto 2

Copolimero tra β -PDE ($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$)/TFE.

In un reattore per polimerizzazioni identico a quello descritto nell'esempio 10 si caricano, nell'ordine, 250 μl di perfluoropropionilperossido al 3% in peso in $\text{CFCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$, 10

mmoli di β -PDE e 18 mmoli di tetrafluoroetilene.

Si segue la procedura descritta nel precedente esempio 10 fino alla fase di termostatazione alla temperatura di 30°C sotto agitazione magnetica.

Tramite l'analisi ^{19}F -NMR effettuata sul polimero purificato dai monomeri mediante i procedimenti descritti negli esempi precedenti, si calcola che la percentuale molare del β -PDE nel polimero è del 23%.

Il tracciato DSC non mostra alcuna endoterma di fusione per cui il polimero è amorfo. La T_g , determinata tramite DSC, è di -4,8°C.

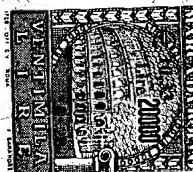
Questo valore di T_g è nettamente superiore a quelli ottenibili con i vinileteri dell'invenzione (si vedano gli esempi sopra).

Esempio di confronto 3

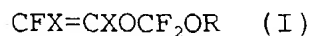
Copolimero cristallino PVE/TFE (PFA).

Si opera come nell'esempio 9 tranne che si utilizza in questo caso il perfluoropropilvinil etero (PVE) al posto di α -PDE per ottenere un copolimero con MFI uguale a quella dell'esempio 9.

L'analisi IR evidenzia bande di assorbimento nella zona dei carbossili, la cui intensità è il doppio di quella ottenuta da un film di copolimero TFE/MOVE 1 di identico spessore preparato secondo l'esempio 9.

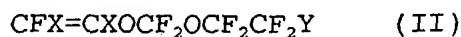


1. Fluorovinileteri aventi la seguente formula:



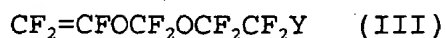
dove R è un gruppo (per)fluoroalchilico C₂-C₆ lineare, ramificato o C₅-C₆ ciclico, oppure un gruppo (per)fluoroossialchilico, contenente da uno a tre atomi di ossigeno, C₂-C₆ lineare, ramificato; quando R è fluoroalchilico o fluoroossialchilico come sopra definito può contenere da 1 a 2 atomi, uguali o diversi, scelti tra i seguenti: H, Cl, Br, I; X = F, H.

2. Fluorovinileteri secondo la riv. 1 aventi formula:



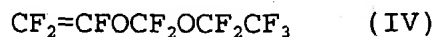
in cui Y = F, OCF₃; X come sopra definito.

3. Fluorovinileteri secondo le riv. 1 e 2, aventi formula:



in cui Y è come sopra definito.

4. Fluoroviniletere secondo le riv. da 1 a 3, avente formula:



5. Omopolimeri e polimeri ottenibili polimerizzando i fluorovinileteri delle riv. 1-4 con almeno un altro monomero polimerizzabile.
6. Copolimeri secondo la riv. 5, in cui i comonomeri sono composti fluorurati aventi almeno un doppio legame C=C polimerizzabile, opzionalmente contenenti idrogeno e/o

807

cloro e/o bromo e/o iodio e/o ossigeno.

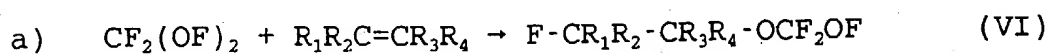
7. Copolimeri secondo le riv. 5 e 6, in cui comonomeri opzionali copolimerizzabili sono olefine non fluorurate C_2-C_8 .

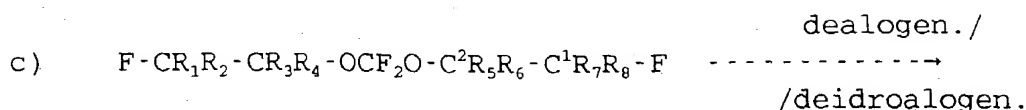
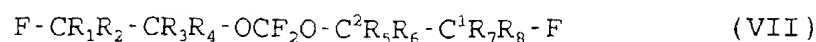
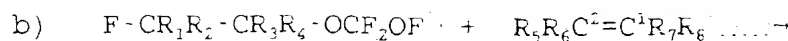
8. Copolimeri secondo le riv. da 5 a 7, in cui i comonomeri sono scelti tra i seguenti:

- perfluoroolefine C_2-C_8 , preferibilmente tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropene (HFP), esafluoroisobutene;
- fluoroolefine idrogenate C_2-C_8 , preferibilmente fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, perfluoroalchiletileni $CH_2=CH-R^2_f$, dove R^2_f è un perfluoroalchile C_1-C_6 ;
- cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 , preferibilmente il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;
- (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR^2_f$, dove R^2_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , preferibilmente trifluorometile, bromodifluorometile o eptafluoropropile;
- (per)fluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX^a$, dove X^a è: un alchile C_1-C_{12} , o un ossialchile C_1-C_{12} , o un (per)fluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eterici, preferibilmente perfluoro-2-propossi-propile;

monomeri solfonici aventi struttura $\text{CF}_2=\text{CFOX}^b\text{SO}_2\text{F}$,
dove $X^b = \text{CF}_2\text{CF}_2$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{X}^c)$ dove $X^c = \text{F}$,
 Cl , Br .

9. Polimeri secondo le riv. da 5 a 8 in cui i (per)fluoro polimeri sono plastomerici in quanto comprendono una quantità di viniletere delle riv. 1-4 che portano alla formazione di domini cristallini.
10. Polimeri secondo le riv. da 5 a 8 in cui i (per)fluoro polimeri sono elastomerici in quanto comprendono una quantità di viniletere delle riv. 1-4 per ottenere polimeri amorfi, cioè tale da portare alla scomparsa dei domini cristallini.
11. Polimeri secondo la riv. 10 in cui la quantità di viniletere delle riv. 1-4 è compresa tra circa il 15 ed il 20% in moli.
12. Processo di sintesi dei (per)fluorovinileteri delle riv. 1-4, comprendente la reazione iniziale dell'ipofluorito con una olefina fluorurata avente formula $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$ a dare l'ipofluorito intermedio $\text{F}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{CR}_3\text{R}_4-\text{OCF}_2\text{OF}$, la successiva reazione di questo composto con una seconda olefina fluorurata di formula $\text{R}_5\text{R}_6\text{C}=\text{CR}_7\text{R}_8$ a dare l'intermedio $\text{F}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{CR}_3\text{R}_4-\text{OCF}_2\text{O}-\text{CR}_5\text{R}_6-\text{CR}_7\text{R}_8-\text{F}$, che per successiva dealogenazione o deidroalogenazione porta all'ottenimento dei nuovi perfluorovinileteri, secondo lo schema:





in cui:

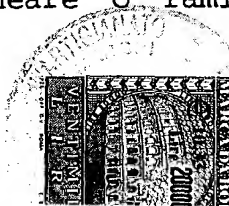
- nel composto (VII):

- R_1, R_4 , uguali o diversi, sono H, F; R_2, R_3 , uguali o diversi sono H, Cl alle condizioni seguenti: (1) se la reazione finale é una dealogenazione $R_2, R_3 = Cl$, (2) se la reazione finale é una deidroalogenazione uno dei due sostituenti R_2, R_3 é H e l'altro é Cl;

- R_5, R_6, R_7, R_8 sono :

- F, oppure uno di essi é un gruppo perfluoroalchilico C_1-C_4 lineare o ramificato, oppure un gruppo perfluorossialchilico C_1-C_4 lineare o ramificato contenente da uno a tre atomi di ossigeno, oppure R_5 ed R_7 , o R_6 ed R_8 , sono tra di loro collegati a formare con C^2 e C^1 un ciclo perfluoroalchilico C_5-C_6 ;

- quando uno dei radicali R_5-R_8 é fluoroalchile C_2-C_4 lineare o ramificato, o fluoroalchile C_2-C_4 lineare o ramificato



contenente da uno a tre atomi di ossigeno, uno o due degli altri R_5 - R_8 sono F e uno o due dei rimanenti, uguali o diversi tra loro, sono scelti tra H, Cl, Br, Iodio; quando i sostituenti scelti tra H, Cl, Br, Iodio sono due, essi sono entrambi legati allo stesso atomo di carbonio; quando R_5 ed R_7 , o R_6 ed R_8 , sono tra di loro collegati a formare con C^2 e C^1 un ciclo fluoroalchilico C_5 - C_6 , uno dei due sostituenti liberi R_6 , R_8 o R_5 , R_7 é F e l'altro é scelto tra H, Cl, Br, Iodio;

il fluoroalchene impiegato nella reazione a) é sostituibile con quello della successiva reazione b); in questo caso i significati definiti per i sostituenti del gruppo R_1 - R_4 , e rispettivamente del gruppo R_5 - R_8 , sono tra di loro intercambiabili, con la condizione che la posizione di ciascun radicale di ognuno dei due gruppi R_1 - R_4 e R_5 - R_8 rispetto a $-OCF_2O-$ sulla catena del composto intermedio (VII), é la medesima che é occupata se la sintesi avviene secondo lo schema sopra riportato, e le due olefine reagiscono ognuna nei passaggi previsti.

13. Procedimento secondo la riv. 12 in cui nel passaggio a) i reagenti sono in rapporto molare circa unitario, o con un

✓

eccesso di $\text{CF}_2(\text{OF})_2$, il tempo di permanenza della miscela nel reattore varia da pochi centesimi di secondo fino a 120 secondi circa, la temperatura di reazione da -40 a -150°C e il composto (VI) non viene isolato e viene trasferito in continuo nella reazione del passaggio b).

14. Procedimento secondo le riv. 12 e 13 in cui nel passaggio

b) l'olefina $\text{R}_5\text{R}_6\text{C}=\text{CR}_7\text{R}_8$ allo stato puro o in soluzione, reagisce con il prodotto ottenuto nella prima reazione con formazione del composto (VII); l'olefina è alimentata in continuo, in modo da mantener costante la sua concentrazione nel reattore; la temperatura della reazione b) può variare da -50 a -130°C, preferenzialmente da -20 a -100°C, la concentrazione di olefina è maggiore o uguale a 0,01M, preferenzialmente la concentrazione è superiore a 3M, più preferibilmente si può impiegare anche il composto puro.

15. Procedimento secondo le riv. 12 e 14 in cui nel passaggio

c) il composto (VII), dipendentemente dalle olefine utilizzate nei passaggi a) e b), previa distillazione dal grezzo di reazione, viene sottoposto a dechlorurazione oppure a deidrochlorurazione per ottenere i vinileteri di formula (I).

16. Procedimento di sintesi dei (per)fluorovinileteri secondo

le riv. 12-15, in cui il composto (VII) è ottenibile per reazione di un ipofluorito di formula $\text{X}_1\text{X}_2\text{C}(\text{OF})_2$ in cui X_1

e X_2 uguali o diversi sono F, CF_3 , e due fluoroalcheni di formula rispettivamente $R^A_1R^A_2C=CR^A_3R^A_4$ e $R^A_5R^A_6C=CR^A_7R^A_8$, in cui $R^A_1-R^A_8$ uguali o diversi sono F, H, Cl, Br, I, $-CF_2O-$, SO_2F , $-SO_2F$, $-COF$, perfluoroalchile o ossiperfluoroalchile C_1-C_8 lineare o ramificato.

Milano, 21 Aprile 2000

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

